

FLUORINE-CONTAINING NITRILE AND ITS POLYMER

Publication number: JP10237130

Publication date: 1998-09-08

Inventor: MORITA SHIGERU

Applicant: DAIKIN IND LTD

Classification:

- **international:** C07D251/24; C07C255/13; C08F16/28; C08F16/32; C08F114/18; C08F290/06; C08F299/02; C07D251/00; C07C255/00; C08F16/00; C08F114/00; C08F290/00; C08F299/00; (IPC1-7): C08F114/18; C07C255/13; C07D251/24; C08F290/06; C08F299/02

- **europen:** C08F16/28; C08F16/32

Application number: JP19970037489 19970221

Priority number(s): JP19970037489 19970221

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10237130

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound obtainable in a relatively good yield and having good storage stability and high polymerization activity. **SOLUTION:** This compound is represented by the formula $\text{CH}_2 =\text{CFCF}_2 \text{ O}-(\text{CF}_2 \text{ O})_x -(\text{CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ O})_y -(\text{CX} < 1 > 2 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ O})_z -(\text{CFX} < 2 > \text{ CF}_2 \text{ O})_w -\text{CFX} < 3 > -\text{CN}$ [$\text{X} < 1 >$ is H, F or Cl; $\text{X} < 2 >$ is H or Cl(trifluoro)methyl; $\text{X} < 3 >$ is H, F, Cl or trifluoromethyl; (x) , (y) , (z) and (w) are each 0-20 and the sum of (x) , (y) , (z) and (w) does not exceed 20], e.g. a compound of the formula $\text{CH}_2 =\text{CFCF}_2 \text{ O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$. The compound of the formula $\text{CH}_2 =\text{CFCF}_2 \text{ O}-(\text{CF}_2 \text{ O})_x -(\text{CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ O})_y -(\text{CX} < 1 > 2 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ O})_z -(\text{CFX} < 2 > \text{ CF}_2 \text{ O})_w -\text{CFX} < 3 > -\text{CN}$ is obtained by removing FI from terminal iodine nitrile of the formula $\text{ICH}_2 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ O}-(\text{CF}_2 \text{ O})_x -(\text{CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ O})_y -(\text{CX} < 1 > 2 \text{ CF}_2 \text{ CF}_2 \text{ O})_z -(\text{CFX} < 2 > \text{ CF}_2 \text{ O})_w -\text{CFX} < 3 > -\text{CN}$ in a solvent (e.g. dimethyl-formamide) in the presence of a catalyst (e.g. zinc) at a temp. of -20 to 200 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-237130

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

(51)Int.Cl.
C 0 8 F 114/18
C 0 7 C 255/13
C 0 7 D 251/24
C 0 8 F 290/06
299/02

識別記号

F I
C 0 8 F 114/18
C 0 7 C 255/13
C 0 7 D 251/24
C 0 8 F 290/06
299/02

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-37489

(22)出願日 平成9年(1997)2月21日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 守田 滌
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 含フッ素ニトリルおよびその重合体

(57)【要約】

【課題】 保存安定性がよくかつ重合活性が高い新規な
含フッ素ニトリルを提供する。

【解決手段】 一般式：

$CH_3=CFCF_2O-(CF_2O)_x-(CF_2CF_2O)_y-(CX^1_2CF_2CF_3O)_z-(CFX^2_2$
 $CF_2O)_w-CFX^3-CN$

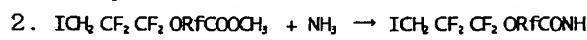
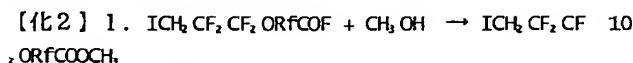
(式中、 X^1 は、水素原子、フッ素原子または塩素原
子、 X^2 は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフ
ルオロメチル基、 X^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原
子またはトリフルオロメチル基を表す。 x 、 y 、 z およ
び w はそれぞれ独立に0~20の数を表す。ただし、
 x 、 y 、 z および w の和は20を超えない。)で示され
る含フッ素ニトリル。このニトリルは、それ自体で重合
して、または他の共重合可能な単量体と共に重合して、架
橋サイトを有するポリマーを与える。

【0007】出発物質である末端ヨウ素ニトリル(II) *

* は、一般式：

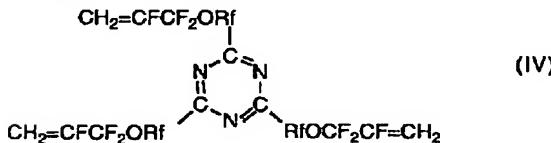


(式中、Rfは前記で定義した通りである。Aは、COF、COOHまたはCOOR(ここで、Rは炭素数1～10の有機基である。)を表す。)で示される化合物等から公知の方法(例えば、米国特許4,138,426号の記載参照)で誘導できる。

【0008】一例として $ICH_2CF_2CF_2ORfCN$ の合成ルートを以下に示す。

【0009】本発明の含フッ素ニトリル(I)は、三量化すると、一般式：

【化3】



(式中、Rfは前記で定義した通りである。)で示される含フッ素多官能トリアジン化合物が得られる。このトリアジン化合物(IV)は、活性が高く、重合体の架橋剤として有用である。

【0010】含フッ素ニトリル(I)の三量化は、例えばJ.Org.Chem.32、231(1967)に記載されている方法で合成できる。まず該ニトリルの二分子を、NH₃の存在下に反応させて $CH_2=CFCF_2ORfC(NH_2)=N-C(=NH)-RfOCF_2CF=CH_2$ を得る。反応温度は特に限定されないが、-50°C～100°C、好ましくは-30°C～50°Cであり、反応圧力は特に限定されないが減圧から加圧まで適用できる。反応は温度が高いほど早いが、NH₃ガスのため大気圧下で濃度を保つには温度を低くする必要がある。耐圧容器を使用すれば、例えば室温ですばやく反応させることも可能である。反応溶媒は非プロトン性のもので、ニトリルと混合できるものであれば特に問題なく使用できる。たとえばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトンなどである。使用にあたっては水分を含まないよう、予め脱水するなどしておくと良い。

【0011】得られた $CH_2=CFCF_2ORfC(NH_2)=N-C(=NH)-RfOCF_2CF=CH_2$ に、2倍モルの $CH_2=CFCF_2ORfCOZ$ (ここで、Zはハロゲン原子、例えばフッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子である。)を反応させることにより、目的とするトリアジン化合物が得られる。反応温度は特に限定されないが-50°C～100°C、好ましくは0°C～50°Cであり、反応圧力は特に限定されないが使用する化合物の沸

点に応じて決められるべきで、大気圧下で問題なく実行できる。反応溶媒は特に限定されないが、非プロトン性溶媒で水分を含まないものが用いられる。たとえばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトンなどである。反応にあたって受酸剤としてトリエチルアミンなどを加えると、反応が容易に進行する。

【0012】この反応はまた、初めに該ニトリルに過剰量のNH₃を反応させ、まず $CH_2=CFCF_2ORfC(NH_2)=NH$ を得てから、これに等モルの $CH_2=CFCF_2ORfC(NH_2)=N-C(=NH)-RfOCF_2CF=CH_2$ を得、さらにこれに2倍モルの $CH_2=CFCF_2ORfCOZ$ を反応させることによっても実施することができる。 $CH_2=CFCF_2ORfC(NH_2)=NH$ を得る反応条件は、NH₃を過剰に使用する以外は上記の反応と同様である。

【0013】 $CH_2=CFCF_2ORfC(NH_2)=NH$ と $CH_2=CFCF_2ORfCN$ の反応条件は、特に限定されず、反応温度は、-50°C～100°C、好ましくは0°C～50°Cである。圧力についても制限はない。溶媒は特に限定されないが、非プロトン性溶媒で水分を含まないものが用いられる。たとえばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトンなどである。 $CH_2=CFCF_2ORfC(NH_2)=N-C(=NH)-RfOCF_2CF=CH_2$ と $CH_2=CFCF_2ORfCOB$ の反応は、Rf中のx、y、zおよびwの異なる組み合わせについても同様に行うことができる。この方法により、ニトリルの任意の組み合わせでトリアジン環を得ることができる。

【0014】本発明の含フッ素ニトリル(I)は、その1種を単独重合することも、またはその2種以上を共重合することもでき、さらには、他の共重合可能な単量体と共に重合することもできる。他の共重合可能な単量体としては、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロベン、バーフルオロメチルビニルエーテルやバーフルオロプロピルビニルエーテルなどのバーフルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロイソブテン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、アルキルビニルエーテルなどが例示できる。

【0015】本発明の含フッ素ニトリル(I)の重合は、一般的な重合方法により、一般的な重合条件で行うことができる。好ましくは、ラジカル開始源を用いたラジカル重合(塊状重合、溶液重合、乳化重合等)が採用される。ラジカル重合における反応条件は、特に制限されないが、0～100°Cの温度、大気圧、76cmHg程度までの減圧または100Kg/cm²G程度までの加圧から選ばれる圧力を含む。

【0016】本発明の含フッ素ニトリルは、単独重合用または共重合用のモノマーとして用いてフッ素およびシアノ基を重合体に導入することができる。また、シアノ基を利用してトリアジン架橋、カルボン酸等への誘導等により、ポリマーへ官能基を有利に導入することができる。シアノ基のトリアジン架橋は、高性能、耐熱性のフッ素ゴムの架橋として利用でき、一方単独重合体あるいは共重合体のシアノ基をカルボン酸とすることにより、重合体を高分子電解質とし、電池用電解質などとして利用することも可能である。また、イオン架橋も可能である。主鎖の脱HF反応を利用してシアノ基を側鎖を持つ架橋ポリマー(ゴム)を得ることもできる。さらにシアノ基をカルボン酸とした重合体は、イオン交換樹脂、高吸水高分子等として利用することも可能である。また、シアノ基を利用した三量化により得られる三官能不飽和化合物は、架橋剤などとして使用できる。

【0017】

【実施例】

実施例1

IC₂C₂F₂C₂F₂C₂F₂(C₂F₅)CN 25 g、亜鉛粉末 1 20 g およびジメチルホルムアミド(DMF) 10 mlを、フラスコに入れ、これを160°Cの油浴上で加熱した。しばらくして(約40分後)突発的な反応が起った。その後、混合物を71°Cで還流させて反応を1時間続けた。反応終了後、反応混合物を、常圧で単蒸留して生成物2.43 g(純度99.4%)を得た。沸点71°C。生成物の構造を、IR、GCMSおよびNMR(H,F)で確認したところ、CH₂=CFC₂C₂F₂(C₂F₅)CN であった。IRチャートを図1に示す。

【0018】実施例2

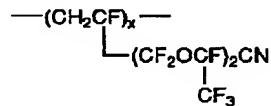
IC₂C₂F₂[C₂F₂OCF(C₂F₅)₂]CN 50 g、亜鉛粉末 20 g およびDMF 10 mlを、フラスコに入れ、これを160°Cの油浴上で加熱した。しばらくして(約6*

* 0分後)突発的な反応が起った。反応終了後、反応混合物を、常圧で留出させて7.77 gの留分を得た(純度74%、未反応物11%、DMF 13%)。これを単蒸留で精製して純度98.6%の生成物を得た。沸点108~112°C。生成物の構造を、IR、GCMS、およびNMR(H,F)で確認したところ、CH₂=CFC₂C₂F₂OCF(C₂F₅)₂CN であった。IRチャートを図2に示す。

【0019】実施例3

10 CH₂=CFC₂C₂F₂OCF(C₂F₅)₂CN(以下、「ACN2」と略称する) 5 g、[H(C₂F₂C₂F₂)₂COO]₂/C₂F₂C₂F₂Cl₂(8重量%) 0.5 gをガラス容器中で混合し、容器内雰囲気を窒素置換し、室温で攪拌したところ、混合物の粘度が上昇した。反応混合物から低沸点物を減圧留去して、無色透明粘稠なポリマー 2.82 gを得た。IR、¹H-NMR及び¹⁹F-NMRの結果から、生成ポリマーは不飽和結合を含むポリマーであることが確認された。構造は、

【化4】



であった。収量およびNMRの結果から計算したところ、数平均分子量は、約35000~約48000であった。

【0020】実施例4~6

実施例3と同様にして、ACN2とCH₂=CFC₂、C₂F₂=CFC₂、またはC₂F₂=CFC₂/C₂F₂C₂F₂O[CFC₂O]₂CFC₂との共重合を行った。結果を、表1に示す。

【0021】

【表1】

	モノマー等	仕込量	収量	Mn(収量)	Mn(NMR)	組成(%) (NMR)
実施例4	ACN2	10g				ACN2: 76.9
	CH ₂ =CFC ₂	9Kg/cm ² G	6.15g	53,000	43,200	CH ₂ =CFC ₂ : 23.1
	DHP	1g				
実施例5	ACN2	10g				ACN2: 78.8
	CF ₂ =CFC ₂	8Kg/cm ² G	6.52g	56,900	1)	CF ₂ =CFC ₂ : 21.2
	DHP	1g				
実施例6	ACN2	1g				ACN2: 4.2
	φVE ²⁾	20g				φVE: 21.5
	CF ₂ =CFC ₂	5Kg/cm ² G	7.99g	68,900	72,300	CF ₂ =CFC ₂ : 74.3
	DHP ³⁾	1g				

注: 1) NMRでは末端基による吸収が小さく、分子量は計算できなかった。

2) φVE: CF₂C₂F₂C₂F₂O[CFC₂O]₂CFC₂ = CFC₂

3) DHP: [H(C₂F₂C₂F₂)₂COO]₂ 8wt% / トリクロロトリフルオロエタン

【0022】実施例7

内容積3Lのオートクレーブに、純水1225g、CF₃CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)COONH₄122.5g、NaCl4g、Na₂SO₃2.155gおよびCF₃CF₂CF₂O[CF(CF₃)CF₂O]₂CF=CF₂367.5gを仕込み、オートクレーブ内雰囲気をまず窒素で、次いでCF₃=CF₂で置換し、15°CでCF₃=CF₂で内圧を2.5kg/cm²Gとし、その後、過硫酸アンモニウム24.5mgを純水10mlに溶解した溶液を仕込んだ。重合の進行につれて圧力が2.5kg/cm²Gに低下したところでICF₂CF₂CF₂CF₂211.57gを仕込んだ。さらに圧力が1.5kg/cm²GになったところでCF₃=CF₂で圧力を2.5kg/cm²Gに戻した。

【0023】同様にして、重合圧力が1.5kg/cm²Gまで低下したところで再度CF₃=CF₂をポンベから仕込み、圧力を2.5kg/cm²Gに戻した。この時、ポンベの重量減少を仕込んだCF₃=CF₂の重量とする。この手順を繰り返し、さらに重合が進んでCF₃=CF₂を合計50g仕込んだところでACN2を2.79g仕込んだ。ACN2を仕込むと重合速度が極端に遅くなつたが、しばらくする内に重合速度が回復した。さらに重合を進めて、CF₃=CF₂を合計100g仕込んだところでもう一度ACN2を2.79g仕込んだ。前回と同様に重合速度の低下が認められたが同じように回復した。合計140gのCF₃=CF₂を追加したところで重合を停止した。残存ガスモノマーをブローして1892.2gの分散体を得た。固形分含量は20.87重量%であった。重合時間は合計154分であった。得られた分散体に塩酸を加えて凝析し、アセトンで洗浄し、120°Cで真空乾燥して白色のゴム状ポリマーを得た。このポリマーの組成はCF₃=CF₂/φVE/ACN2=76.4/22.8/0.8(モル比)であった。また、ムーニー粘度はML_{1,1}、(100°C)=41.5であった。

【0024】実施例8

ACN2の追加をさらにCF₃=CF₂の合計仕込量が25gおよび75gの時にも行った以外は実施例7と同様にして、ゴム状ポリマーを得た。実施例7および8で得たポリマーを薄膜にしてIRを測定したところ、どちらも-C≡Nに基づく2250cm⁻¹付近の吸収が認められた。このポリマーの組成はCF₃=CF₂/φVE/ACN2=76.1/22.7/1.2(モル比)であった。また、ムーニー粘度はML_{1,1}、(100°C)=40であった。

【0025】実施例9

実施例8で得たポリマー100重量部に3重量部のテトラフェニルスズを3インチゴムロールで混練りし、230°Cで1時間プレス加硫したところ、無色透明の薄膜加硫ゴムが得られた。この薄膜のIRでは-C≡Nに基づく吸収は消え、トリアジン環に基づく1550cm⁻¹の吸収

が認められた。

【0026】実施例10

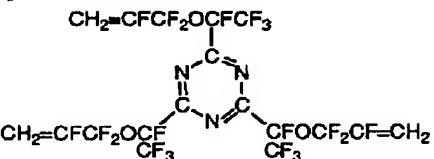
CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CN 5.5gに-30°CでNH₃15gを仕込み、徐々に室温まで昇温させ過剰のNH₃を大気圧で開放し、さらに一夜反応させ、減圧蒸留によってCH₂=CFCF₂OCF(CF₃)C(NH)=NHを得た。(構造は、IR及びNMRにより確認した。)

得られたCH₂=CFCF₂OCF(CF₃)C(NH)=NH 25.4gに等モルのCH₂=CFCF₂OCF(CF₃)CN 23.7gを反応させ、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)C(=NH)-N-C(NH₂)CF(CF₃)OCF₂CF=CH₂を得た。(構造は、IR及びNMRにより確認した。)

このCH₂=CFCF₂OCF(CF₃)C(=NH)-N-C(NH₂)CF(CF₃)OCF₂CF=CH₂ 4.91gに2倍モルのCH₂=CFCF₂OCF(CF₃)COF 5.16gを添加したところ、穏やかな発熱を認めた。そして白色固体が析出したが、しばらくすると、無色透明となつた。この時点での反応混合物のIRからトリアジンの生成が認められたが、未反応原料が残存していることも確認された。これにトリエチルアミン3.03gを加えると発熱的に反応し、液は黄褐色に着色し、IR(図3)からは、原料は完全に反応して下記式のトリアジンが生成したことが認められた。

【0027】

【化5】

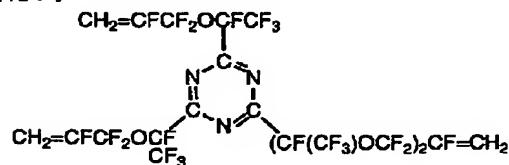


【0028】実施例11

実施例10と同様にして、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)C(NH)=NHに等モルのACN2を反応させ、CH₂=CFCF₂OCF(CF₃)C(=NH)-N-C(NH₂)[CF(CF₃)OCF₂CF=CH₂]を得た。これに2倍モルのCH₂=CFCF₂OCF(CF₃)COFおよびトリエチルアミンを添加して下記化合物を得た。

【0029】

【化6】



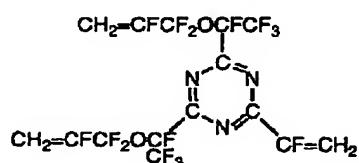
実施例12

実施例10と同様にして得たCH₂=CFCF₂OCF(CF₃)C(NH)=NH

$(CF_3)_2C(=NH)-N-C(NH_2)CF(CF_3)OCF_2$, $CF=CH_2$ に 2 倍モルの $CH_2=CFCOF$ とトリエチルアミンを添加して、下記化合物を得た。

【0030】

【化7】



【0031】実施例13

実施例10で得たトリアジン [$CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CN$], 1.0 g に有機バーエキサイド (バーエキサー-2,5-B, 日本油脂株式会社製) 0.1 g を加え、油浴上で 160°C に加熱したところ、急激に反応して硬い樹脂状物が得られた。

【0032】実施例14

実施例13と同様にして、実施例10で得たトリアジン 0.5 g とトリアリルイソシアネート (TAIC) 0.5 g とを混合し、これにバーエキサー-2,5-B 0.1 g を加え、油浴上で 160°C に加熱したところ、急激に反応して硬い樹脂状物が得られた。

【0033】実施例15および比較例1

両末端にヨウ素を有するテトラフルオロエチレンと $CF_2CF_2CO[CF(CF_3)CF_2O]_2CF=CF_2$ の共重合体ゴム (テトラフルオロエチレン含有量 77 モル %, 共重合体のムーニー粘度 $ML_{(1+100)} (100^\circ\text{C}) = 26$) 100 重量部に SRF (カーボンフィラー) 7 重量部、MTC (カーボンフィラー) 8 重量部、実施例*30

*1 で得たトリアジン $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CN$ 8.5 重量部およびバーエキサー-2,5-B 2 部を 3 インチゴムロールで混練りし、JSR CURELAS TOME TER IIF を用い、160°C で加硫曲線を測定した。比較として $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CN$ のかわりに TAIC 3 重量部配合する以外は上記と同様に成分を混練りした。

【0034】混練物をそれぞれ、160°C で 10 分間ブレス加硫し、厚さ 2 mm のシートを得、200°C で 4 時間

10 二次加硫した。加硫シートの常態物性 (破断時強度および伸び) を、ORIENTEC TENSILON を用い、JIS K 6301 に準じて測定した。同様に製造した加硫シートを 250°C のオーブンで 70 時間熱老化させた後、老化物性を測定した。結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

	実施例15	比較例1
常態物性		
破断時強度 (kgf/cm ²)	86	120
破断伸び (%)	136	100
老化物性		
破断時強度 (kgf/cm ²) (変化率)	64 (-26%)	79 (-34%)
破断伸び (%) (変化率)	17.0 (+26%)	20.5 (+105%)

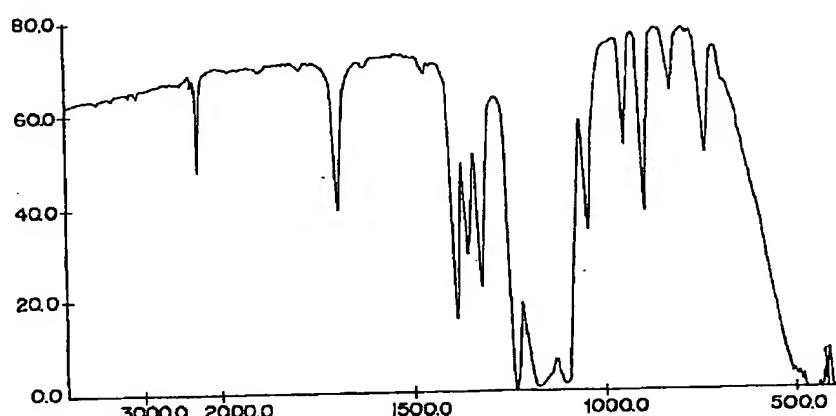
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得た生成物のIRチャート。

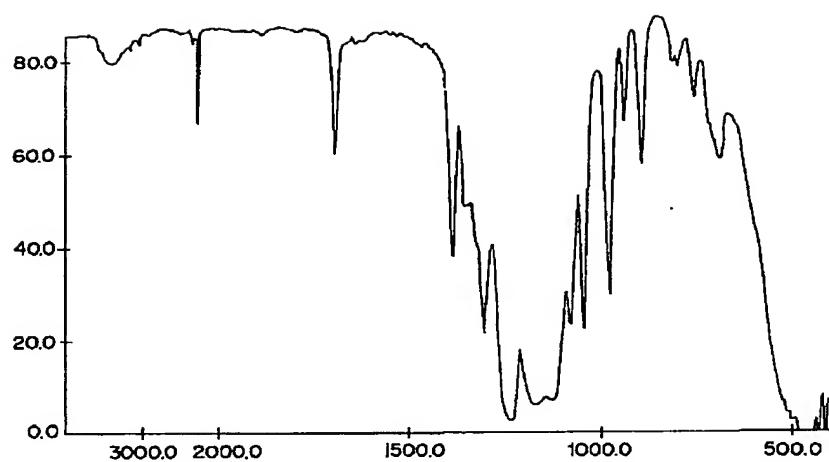
【図2】 実施例2で得た生成物のIRチャート。

【図3】 実施例10で得た生成物のIRチャート。

【図1】



【図2】



【図3】

